

Polyketone fibres and a process for making same.Patent Number: ☐ EP0456306, B1

3

Publication date: 1991-11-13

Inventor(s): LOMMERTS BERT JAN (NL); SMOOK JAN (NL); KRINS BASTIAAN (NL); PIOTROWSKI ANDRZEJ MIECZYSLAW (US); BAND ELLIOT ISAAC (US)

Applicant(s):: AKZO NV (NL)

Requested Patent: ☐ JP4228613

Application Number: EP19910201040 19910502

Priority Number (s): EP19900201177 19900509; EP19900201827 19900709

IPC Classification: D01F6/30

EC Classification: D01F6/30

Equivalents: AU636485, AU7644591, BR9101856, CA2042099, CN1041120B, CN1056545, DE69115346D, DE69115346T, JP2987233B2, ☐ US5194210

Abstract

Novel fibre of an alternating carbon monoxide ethylene polymer having an estimated molecular weight of at least 100 000 g/mole, which fibre has a birefringence of at least 650.10<-><4>. A novel process for making a high tensile strength and high modulus fibre from a linear alternating polymer of carbon monoxide and ethylene having an estimated molecular weight of at least 100 000 g/mole comprises extruding a solution of the polymer in a mixture of solvents, at least one of which is an aromatic alcohol being free of alkyl radical substituents on the aromatic nucleus and another of which is a liquid other than an aromatic alcohol, into a shaped solvent-containing article at an extrusion rate of at least 1 m/min. The article is solidified by cooling or coagulating in a non-solvent for the polymer, and the solvent is removed from it by extraction with a non-solvent for the polymer which is soluble in the mixture of solvents, whereupon the article is drawn at a temperature of at least 180 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-228613

(43) 公開日 平成4年(1992)8月18日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| D 0 1 F 6/78 | | 7199-3B | | |

審査請求 未請求 請求項の数21(全 10 頁)

| | | | |
|--------------|--------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-133613 | (71) 出願人 | 390009612 アクゾ ナムローゼ フェンノートシヤツ ブ AKZO NAAMLOZE VENNO OTSCHAP オランダ国, 6824 ベーエム アンヘム, フェルベルウエヒ 76 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)5月9日 | (72) 発明者 | ベルト ヤン ロメルツ オランダ国, 6951 エムデー デーレ ン, ピーンボームホフ 20 |
| (31) 優先権主張番号 | 9 0 2 0 1 1 7 7. 4 | (74) 代理人 | 弁理士 松井 光夫 |
| (32) 優先日 | 1990年5月9日 | | |
| (33) 優先権主張国 | オランダ (NL) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 9 0 2 0 1 8 2 7. 4 | | |
| (32) 優先日 | 1990年7月9日 | | |
| (33) 優先権主張国 | オランダ (NL) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリケトン繊維及びその製造法

(57) 【要約】

【目的】 新規なポリケトン繊維及びその製法を提供すること。

【構成】 溶剤混合物（そのうちの少なくとも一つは、芳香核にアルキル残基置換基のない芳香族アルコールであり、その他は芳香族アルコール以外の液体である）中のポリマーの溶液を、少なくとも1m/分の押出速度で、溶剤を含有する成形品へと押出し；該成形品を、該ポリマーに対する非溶剤中で冷却または凝固することによって固化し、かつ溶剤混合物に可溶のポリマーに対する非溶剤での抽出によって溶剤をポリマーから除去し；該成形品を少なくとも180℃の温度で延伸することとを特徴とする新規な方法により、一酸化炭素とエチレンとが交互する少なくとも100,000g/モルの推定分子量を有するポリマーの繊維において、少なくとも 650×10^{-4} の複屈折値を有することとを特徴とする新規な繊維が作られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素とエチレンとが交互する少なくとも100,000g/モルの推定分子量を有するポリマーの繊維において、少なくとも 650×10^{-4} の複屈折値を有することを特徴とする繊維。

【請求項2】 三つの主要な赤道の反射が、2.84~2.90オングストローム、3.43~3.49オングストローム及び4.09~4.13オングストロームの範囲内のd面間隔を有する、請求項1記載の繊維。

【請求項3】 少なくとも 659×10^{-4} の複屈折値を有する、請求項1または2記載の繊維。

【請求項4】 少なくとも 670×10^{-4} の複屈折値を有する、請求項3記載の繊維。

【請求項5】 265~280℃の範囲内の融点を有する、請求項1記載の繊維。

【請求項6】 270~280℃の範囲内の融点を有する、請求項5記載の繊維。

【請求項7】 2.5~10%の破断点伸度を有する、請求項1~6のいずれか一つに記載の繊維。

【請求項8】 少なくとも1300mN/tex.の強度を有する、請求項1~7のいずれか一つに記載の繊維。

【請求項9】 少なくとも1500mN/tex.の強度を有する、請求項8記載の繊維。

【請求項10】 少なくとも35N/tex.の初期モジュラスを有する、請求項1~9のいずれか一つに記載の繊維。

【請求項11】 少なくとも50N/tex.の初期モジュラスを有する、請求項10記載の繊維。

【請求項12】 一酸化炭素とエチレンとが交互する少なくとも100,000g/モルの推定分子量を有する線状ポリマーから、高引張り強度、高モジュラスの繊維を作る方法において、少なくとも一つは芳香族にアルキル残基置換基のない芳香族アルコールであり、その他は芳香族アルコール以外の液体であるところの溶剤の混合物中のポリマーの溶液を、少なくとも1m/分の押出速度で、溶剤を含有する成形品へと押出し、該成形品を、該ポリマーに対する非溶剤中で冷却または凝固することによって固化し、かつ溶剤混合物に可溶のポリマーに対する非溶剤での抽出によって溶剤をポリマーから除去し、しかる後該成形品を少なくとも180℃の温度で延伸することを特徴とする方法。

【請求項13】 成形品が少なくとも10の延伸比で延伸される、請求項12記載の方法。

【請求項14】 該紡糸ドープがエアギャップ紡糸法で繊維へと紡糸される、請求項12または13記載の方法。

【請求項15】 押出速度が少なくとも3m/分である、請求項12~14のいずれか一つに記載の方法。

【請求項16】 溶剤混合物が (a) エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネート及び (b) 芳香族アルコールを、(a):(b)の重量比が1:1~19:1の範囲内となるように含有する、請求項12~15のいずれか一つに記

載の方法。

【請求項17】 芳香族アルコールがレゾルシンである、請求項12~15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項18】 芳香族アルコールでない液体がアセトンである、請求項12~15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項19】 芳香族アルコールでない液体が水である、請求項12~15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項20】 ポリマー溶液の調製に使用する溶剤混合物がレゾルシンと水を含有する、請求項12~15のいずれか一つに記載の方法。

【請求項21】 水に対するレゾルシンの重量比が2:1~5:1の範囲内である、請求項20記載の方法。

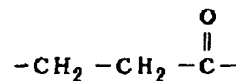
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一酸化炭素とエチレンとが交互する線状ポリマーの、新規な繊維に関する。該ポリマーはまた、ポリ(エチレンケトン)、ポリケトン、またはポリ(エチレン-交互-カーボンモノオキシド)(poly(ethylene-alt-carbonmonoxide))とも呼ばれ、その鎖分子内に以下の繰り返し単位:

【0002】

【化1】



を有する。

【0003】 本発明はさらに、ポリケトン繊維の新規な製造法に関する。

【0004】

【従来の技術】 欧州特許出願第360358号公報には、強化剤として有用と言われるポリケトン繊維の調製法が記載されている。

【0005】 その繊維は、ポリケトン溶液を紡糸し、得られた繊維から溶剤を除去し、該繊維を高められた温度で伸ばす連続的な操作によって作られる。

【0006】 欧州特許出願第360358号公報の明細書及び実施例によると、ポリマー溶液の調製に好ましく使用される溶剤は、ヘキサフルオロイソプロパノール、 α -クレゾール、及びそれらの混合物である。さらにその上、ポリケトンに対する非溶剤である化合物の少量を上述の溶剤と組み合わせて用いることができる。そのような化合物は中でも、ケトン例えばアセトンを包含し、またエタノールが好ましい非溶剤として挙げられる。

【0007】 本出願の優先日の後に刊行された国際特許出願第90/14453号公報には、ポリケトン繊維及びその繊維の製造法が記載されている。

【0008】 その繊維は、ポリケトンを適当な溶剤に溶解し、溶液を紡糸し、紡いだ繊維から総てのまたは一部の溶媒を除去し、該繊維を高められた温度で伸ばす連続的な操作によって作られる。

【0009】その紡糸溶液の調製に優先的に用いられる溶剤は、ヘキサフルオロイソプロパノール、 η -クレゾール、フェノール、ピロール、2-クロロフェノール、及び3-クロロフェノールから成る群より選択される。ポリケトンに対する非溶剤は、紡いだ物質において溶剤からポリケトンの分離を促進するために用いることができる。この転換のための適当な非溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン及びトルエンである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】欧州特許出願第360358号公報及び国際特許出願第90/14453号公報の方法はいくつかの最終用途に有用な特性を有するポリケトン繊維を提供するものの、使用する紡糸溶剤のコスト及び毒性、紡糸工程の速度、並びに得られる繊維の機械的特性に関して改善が望まれる。

【0011】

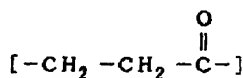
【課題を解決するための手段】本発明は、一酸化炭素とエチレンとが交互する少なくとも100,000g/モルの推定分子量(estimated molecular weight)を有するポリマーの繊維であって、少なくとも 650×10^{-4} の複屈折値を有する新規な繊維を包含する。

【0012】本発明はまた、ポリケトン繊維を作るための新規な紡糸法を包含する。

【0013】本発明の繊維を作るポリマーは、一酸化炭素とエチレンとが交互するポリマーである。ポリマーが純粋なホモポリマーであれば、その場合には最適な繊維特性が得られるので、非常に好ましい。しかしながら、該ポリマー分子が本質的に次のタイプの鎖単位：

【0014】

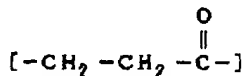
【化2】



から成る限り、少量の他の単位も許容される。これは、他の単位が5モル%を越えない量にて含まれる場合である。あるいは、全混合物が

【0015】

【化3】



単位とは異なる単位を5モル%を越えて含有しないと言う条件で、ポリケトンにターポリマーを混合することも可能である。

【0016】該ポリマーは当業者に周知であり、多くの製造法が、例えば米国特許第3,689,460号明細書に記載されている。本発明で用いられるポリマーは、少なくとも100,000の推定分子量(Mw)を有すべきである。推定分子量は、 η -クレゾール溶液中での固有粘度(Intrinsic Viscosity: IV)を測定することによって決定する

ことができる。固有粘度はまた、極限粘度数(Limiting Viscosity Number: LVN)とも呼ばれ、dl/gで表される。推定分子量(単位g/モル)と、 η -クレゾール中25℃で測定したIV(単位dl/g)との関係は、次式： $IV = 1.0 \times 10^{-4} \times Mw^{0.85}$ によって与えられる。

【0017】ポリマー繊維では普通のように、引張り特性、特に強度は、Mwが高いほど好ましくなる。従って、可能な限り高いMwを得ることが目的であるが、しかしこのことは、製造及び加工性の限界があると言う実質的な制限を受ける。本発明の繊維の製造は紡糸ドープの調製を必要とするため、用い得る最大のMwは約1,000,000である。実質的な目的のためには、好ましいポリマーは2~20の範囲内のIVを有する。

【0018】ポリマーの製造方法はまた、欧州特許第121965号、第222454号、第224304号、第227135号、第228733号、第229408号、第235865号、第235866号、第239145号、第245893号、第246674号、第246683号、第248483号、第253416号、第254343号、第257663号、第259914号、第262745号、第263564号、第264159号、第272728号及び第277695号公報に記載されている。

【0019】該ポリマーは常に、異なる分子量の分子の混合物であり、Mw分布ができるだけ小さい混合物が好ましい。

【0020】繊維の製造法

本発明の繊維は、ポリマー及び特定の溶剤混合物から紡糸ドープを調製し、続いてそれを、それが液状である温度で、引き伸ばされた構造物へと押出することを含む紡糸工程によって製造することができる。次に、該構造物を固化して固体物品を作り、ドープ溶剤に可溶なポリマーに対する非溶剤での抽出によって該構造物から溶剤を除去し、その後それらを伸ばすまたは延伸する。固化が熱可逆的な結晶化により起こる場合には、この方法は通常、ゲル紡糸と呼ばれる。それが溶剤の抽出による結晶化、すなわち凝集によって起こる場合、この方法は湿式紡糸と呼ばれる。

【0021】非常に効率的な紡糸方法は、いわゆるエアギャップ紡糸法またはドライジェット(dry jet)-湿式紡糸法である。この方法自体は当分野において古く、1961年もの早くから記載されている；例えば、カナダ国特許第711,166号明細書またはフランス国特許第1327017号公報を見よ。

【0022】紡糸ドープの溶剤

該ポリマーを溶解するために非常に多くの有機化合物を使用することができるものの、その殆どは本発明の方法において紡糸ドープの溶剤としては使用できない。紡糸ドープの溶剤は、数多くの要請、例えば：低い毒性再生の容易性余りに低すぎない沸点余りに高価ではないこと紡糸浴として使用し得る液体への溶解度その工程の条件下で安定であることそのポリマーに対して化学的に不活性であることポリマーとの組み合わせが紡糸し得る溶

液を与えること、すなわち、該溶液が工業的な紡糸範囲のために十分なポリマーを含有し、かつ、溶剤からのポリマーの結晶化は遅すぎること早すぎることもないと、言うことを満たすべきである。

【0023】欧州特許出願第360358号公報及び国際特許出願第90/14453号公報に従い、ヘキサフルオロイソプロパノールを、ポリケトン紡糸のための溶剤として好ましく用いることができる。この化合物は該ポリマーのための非常に良好な溶剤であるものの、工業的使用のためには、余りに毒性が高くかつ高価である。その上、その使用は、本発明に従い達することのできる優れた機械的特性を有する繊維を生じない。

【0024】同様に、 α -クロロフェノール及びクロロプロパノールのような化合物も、実際問題において、使用するには余りに毒性が高い。

【0025】欧州特許出願第360358号公報及び国際特許出願90/14453号公報にはまた、好ましい溶剤として α -クレゾールが開示されている。この化合物は、他の芳香族アルコール、例えばフェノール、ヒドロキノン及びレゾシノールと同様、満足すべき溶剤であるが、該ポリマーはこれらの溶剤の溶液からは容易に結晶化せず、従って、それらの使用は、工業的実施には余りに低い紡糸速度をもたらす。

【0026】他の化合物、例えばエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートは、該ポリマーを高温度にて溶解し得るものの、それらの使用は、ポリマーの余りに早い結晶化を伴い、冷却の間に余りに粗な成形品をもたらす、それ故、得られる糸は受容し得る機械的特性を有さない。

【0027】本発明に従い、溶剤混合物（その内の少なくとも一つは、芳香族にアルキル残基置換基のない芳香族アルコールであり、その他は芳香族アルコール以外の液体である）中のポリマーの溶液を、少なくとも1m/分の押出速度で溶剤含有成形品へと押出し、その後、冷却または凝固によって該物品を固化し、かつ溶剤混合物に溶解するポリマーに対する非溶剤での抽出によって溶剤を除去し、そして、該物品を少なくとも180℃の温度で延伸するところの方法を用いる。

【0028】好ましくは、押出速度は少なくとも3m/分である。

【0029】物品は、好ましくは少なくとも5の、より好ましくは少なくとも10の延伸比率で延伸される。

【0030】本発明に従い、(a) エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネート、及び(b) 芳香族にアルキル残基置換基のない芳香族アルコールの、(a):(b)の重量比が1:1~19:1の範囲内である混合物を用いると、優れた結果が得られる。

【0031】芳香族にアルキル残基置換基のない好ましい芳香族アルコールは、フェノール、レゾルシン及びヒドロキノンである。

【0032】該紡糸ドープの他の好ましい成分は、アセトン及び水である。

【0033】本発明のポリマー溶液の調製に用いられる最も好ましい溶剤混合物は、レゾルシン及び水を含有する。上記混合物における、水に対するレゾルシンの重量比は、1:2~20:1の範囲内であって良い。好ましくは、2:1~5:1の範囲内である。

【0034】芳香族アルコールに混合して用いることのできる他の非芳香族アルコール系液状物は、例えば、1,6-ヘキサジオール、1,4-ブタンジオール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコール、イブシロン-カプロラクタム、ジメチルフタレート、ジメチルスルホキシド、リン酸、N-メチル-2-ピロリドン、 α -ピロリドンである。

【0035】本発明の溶液のポリマー含有量は、通常1~50重量%の範囲内、好ましくは5~30重量%の範囲内である。

【0036】結晶の特性

本発明に従う繊維は、先行技術のポリケトン繊維、例えば欧州特許出願第360358号公報に開示された方法によって得られる繊維よりも非常に高い複屈折値を有する。本発明に従う繊維の値は、少なくとも 650×10^{-4} 、好ましくは 659×10^{-4} 以上である。最適な繊維は、少なくとも 670×10^{-4} の複屈折値を有する。達成し得る最高値は、約 750×10^{-4} である。

【0037】本発明の繊維の並み外れて高い複屈折値は、その独特の機械的特性、すなわち非常に高い初期モジュラス及び強度に関連する。

【0038】本発明の繊維の、繊維のX線解析写真を、プレセッションカメラを用い、CuK α 照射で取ることができる。

【0039】本発明に従う繊維は、4.09~4.13、3.43~3.49及び2.84~2.90オングストロームの、赤道における三つの主要な反射のd-面間隔を有する、独特の結晶パターンを示し、ホモポリマーのみがこの範囲に主要な赤道の反射を示すことに鑑み、それが好ましい。

【0040】本発明に従う繊維は、主に繊維の軸方向に配向した結晶を有し、そのことは配向角(orientation angle: OA)が低いということを意味する。

【0041】繊維は、結晶と非晶質物質との混合物から成る。理想的には、繊維は完全に結晶であるべきである。密度が非晶質物質の量により影響を受けるとすると、密度の測定から結晶化度の所見が与えられるであろう。本発明の繊維は $1.25 \sim 1.38 \text{ g/cm}^3$ の範囲内の密度を有し、この範囲の上の方の値、特に $1.31 \sim 1.38 \text{ g/cm}^3$ の範囲内の密度が好ましい。

【0042】それから糸が作られるところのホモポリマーの融点Tは約257℃であるが（明らかなように、少量のターポリマーの存在はTを減少させる）、糸の結

品構造は、好ましくは 265℃未満の温度で溶解しないようなものである。本発明に従う特定の紡糸方法は、その融点を 4~23℃上昇させる。ポリマーの分子量が高くなると、融点の上昇が高くなる。より高い融点はより高い結晶化度を表すと言う点で、本発明の繊維の融点はその品質の指標である。265~280℃、特に 270~280℃の融点を有する繊維が好ましい。該融点は、重量約 1~5 mg、長さ 1~5 mm の繊維片の試料について、パーキンエルマー (Perkin Elmer) の DSC 7 を用い、20℃/分の走査速度にて測定した DSC 熱分析におけるピークの融点である。該 DSC 装置は、インジウムのテスト試料について熱分析を記録することによって校正した。

【0043】本発明の繊維の特性

本発明の繊維は、それらを産業上の用途、例えばタイヤ及びコンベヤーベルトのようなゴム製品の強化系としての用途に適するものとする非常に好ましい特性を有する。それらはまた、織布または不織布において、屋根材の強化のために、及びジオテキスタイル (geo-textile) のために用いることもできる。一般に、本発明の繊維は、レーヨン糸、ナイロン、ポリエステル及びアラミド糸のような慣用の産業用糸の代わりにすることができる。

【0044】該糸は高い引張り強度を有する。それを特に価値あるものとするものは、その高いクリープ抵抗であり、これは高モジュラスポリエチレン糸だけでなく、ポリエチレンテレフタレート糸に比べても非常に優れている。

【0045】本発明の繊維は、エンドレスフィラメントから成るフィラメント糸として使用することができ、その糸は、より合わされ、接着剤で慣用の方法によって処理され、また他の処理で処理されて、その特性を高めることができる。

【0046】該繊維は、クリンプ加工されてまたはされずに、ステープルファイバーへと変形することができる。あるいは、それは公知の慣用の方法でバルブへと変形することができる。こうして得られたバルブは、摩擦材料、アスファルト、コンクリート等の強化のために、並びにアスベストの代用品として有用である。

【0047】測定及びテスト

固有粘度 (IV) IV は次の等式:

【0048】

【数1】

$$IV = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{spec}}}{c}$$

により定義される; ここで、c はポリマー溶液の濃度であり、 η (比粘度) は毛細管粘度計で 25℃にて測定した、ポリマー溶液と溶媒の流れ時間 (夫々 t、 t_0) から得る比である。用いた溶媒は η -クレゾールである。すなわち、比粘度は

【0049】

【数2】

$$\eta_{\text{spec}} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

である。

【0050】IV テストは、 η -クレゾール中、25℃にて行った。ポリマーを溶媒中に 135℃で 15 分間混合することによって溶解した。ポリマー濃度は予期された IV に応じ、次のように選択した:

| 予期される IV | 選択した濃度 (g/g) |
|-----------|-----------------|
| 0 ~ 0.5 | 0.1 ~ 1.0 |
| 0.5 ~ 1.0 | 0.1 ~ 0.8 |
| 1.0 ~ 3.0 | 0.1 ~ 0.25 |
| 3.0 ~ 5.0 | 0.07 ~ 0.12 |
| > 5.0 | 0.03 ~ 0.05 |

繊維の特性

少なくとも 24 時間、20℃、相対湿度 65% の条件に設定された繊維について、フィラメントの特性を測定した。

【0051】強度 (すなわち破断強さ)、伸度 (破断点伸度)、及び初期モジュラスを、インストロンテスターで、単フィラメント糸またはマルチフィラメント糸を切断することによって得た。切断した単フィラメントのゲージ長は 10 cm であった。三つのフィラメントの結果を平均した。全ての試料は、10 mm/分の一定の引張り速度で伸ばした。

【0052】フィラメントカウント (tex. にて表される) は、関数共鳴周波数 (functional resonant frequency, ASTM D1577-66, パート 25, 1968) または顕微鏡による測定によって算出した。

【0053】ASTM D 2256-88 に定義された、強度、伸度及び初期モジュラスは、負荷-伸度曲線及び測定したフィラメントカウントから得た。

【0054】強度及び初期モジュラスは、GPa 及び mN/tex. の単位にて表される。比較を容易にするため、これらのパラメーターの意味及びそれらの間の関係は以下の通りであると言うことを示す:

$$1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ mN/tex.} = 10^{-3} \text{ N/tex.}$$

【0055】

【数3】

$$1 \text{ GPa} = \frac{1000}{\text{密度}} \cdot \text{mN/tex.}$$

(固体物質の密度は g/cm³ の単位である) 本発明の好ましい繊維は、少なくとも 1300 mN/tex. の、特に 1500 mN/tex. 以上の強度 (T)、及び少なくとも 35 N/tex.

の、特に50N/tex.以上の初期モジュラス(M)を有する。本発明の繊維の破断点伸度は、好ましくは2.5~10%の範囲内である。

【0056】tex.は1000mの糸の重量に等しい数である。

【0057】公知の糸についての強度及びモジュラスの標準の値は次の通りである：

ポリパラフェニレン T=3 GPa (2100mN/tex.)

テレフタルアミド : M=120GPa (84N/tex.)

銅 : T=2.8GPa (360mN/tex.)

M=200GPa (26N/tex.)

複屈折値

複屈折値は、エイチ デ フリース(H. de Vries)によってレーヨン レビュー(Rayon Revue, 1953年) 173~179 ページに記載された方法に従い、測定することができる。繊維をジブチルフタレートに浸漬し、558.5 nmの波長を有する光を用いた。10回測定した結果を平均した。

【0058】

【実施例】一酸化炭素とエチレンとのホモポリマーを使用した。固有粘度の値は、 η -クレゾール中、25℃にて測定した。実施例のいくつかにおいては、得られた繊維の強度を GPa (これはGN/m² と同じである) にて記し；これらの場合においては、繊維の横断面を顕微鏡で測定*

【表1】

| 実施例 | 押出速度 (m/分) | 巻き取り速度 (m/分) | エアギャップ 長さ (mm) |
|-----|---------------|-----------------|-------------------|
| 1 | 3.34 | 0.48 | なし |
| 2 | 1.99 | 2.00 | 10 |
| 3 | 1.99 | 2.00 | 10 |
| 4 | 2.99 | 2.00 | 5 |
| 5 | 2.99 | 2.50 | 8 |
| 6 | 1.99 | 2.00 | 10 |
| 7 | 5.70 | 0.48 | 20 |

製造工程の間の条件が最適でないならば、得られる繊維は勿論、総ての場合において高レベルの機械的特性を示すということはないであろう。

*した。強度がmN/tex.で記されている場合には、繊維の線密度は振動計で測定した。

【0059】総ての実施例においてポリマーは、溶剤混合物中、均一な溶液が得られるまで加熱及び攪拌して溶解させた。該溶液を次に、気泡が消えるまで減圧下に置いた。こうして得られた紡糸ドープを、表2~4に示した温度にて、表2~4に示したように、紡糸口金を通して紡糸浴へと紡糸した。洗浄してドープ溶剤不含とした後、該糸を管上に巻き揚げ、乾燥した。該糸を次に、表2~4に記した温度及び延伸速度で延伸した。こうして得られた糸の特性を、表5~7に記す。

【0060】各実施例で用いた紡糸口金は夫々、

実施例1：直径 300 μ mの毛細管を一つ

実施例2：直径 500 μ mの毛細管を一つ

実施例3：直径 500 μ mの毛細管を一つ

実施例4：直径 250 μ mの毛細管を六つ

実施例5：直径 250 μ mの毛細管を六つ

実施例6：直径 500 μ mの毛細管を一つ

実施例7：直径 125 μ mの毛細管を六つ

を有した。

【0061】各実施例における押出及び巻き揚げ速度、並びにエアギャップ長さは、夫々以下の通り：

【0062】

【0063】

【表2】

表 2 紡糸条件

12

| 試料名 | 組成成分 | 溶剤 | 温度 (℃) | 濃度比 |
|-----|---|------|----------------|------|
| 1 | 1.02部のポリマー (11-5.1) 12.48部のフェノール 1.25部のアセトン T=20℃ | アセトン | a. - | 1 |
| | | | b. 225 | 2.5 |
| | | | c. 225 | 3 |
| | | | d. 225 | 4 |
| | | | e. 225 | 5 |
| | | | f. 225 | 6 |
| | | | g. 225 | 7.5 |
| | | | h. 225 | 8 |
| | | | i. 225 | 10 |
| | | | j. 225 | 12.5 |
| | | | k. 225 | 12.8 |
| | | | l. 225 | 15 |
| | | | m. 225/250 | 15 |
| | | | n. 225 | 16 |
| | | | o. 225/250 | 17.5 |
| | | | p. 225/250 | 18 |
| | | | q. 225/250 | 20 |
| 2 | 8部のポリマー (11-5.1) 64.8部のフェノール 7.2部のアセトン T=110℃ | アセトン | a. 175/225/250 | 15 |
| | | | b. 175/225/250 | 16 |
| | | | c. 175/225/260 | 15 |
| | | | d. 175/225/260 | 16 |
| | | | e. 175/225/260 | 17 |
| | | | f. 225/260 | 25.5 |

【表3】

【0064】

表 3 紡糸条件

| 試料例 | 紡糸ドロップ | 紡糸液 | 延伸温度 (°C) | 延伸比 |
|-----|-------------------------|-----------|----------------|-----------------------|
| 3 | 7部のポリマー (17=5.1) | アセトン | a. 175/225/250 | 5/2(計10)/ 1.5(計15) |
| | 55.7部のフェノール | T = -10°C | b. 175/225/250 | 5/2(計10)/ 1.6(計16) |
| | 6.3部のアセトン | | c. 175/225/250 | 5/2(計10)/ 1.7(計17) |
| | T=115 °C | | | |
| 4 | 7部のポリマー (17=5.45) | アセトン | 225 | 第一段階 8 |
| | 69.35部のプロピレン カーボネート | T = -15°C | a. 225/250 | 計15 |
| | 3.65部のヒドロキノン | | b. 225/250 | 計16 |
| | | | c. 225/250 | 計17 |
| | T=210 °C | | d. 225/250 | 計18 |
| 5 | 6.4部のポリマー (17=5.45) | アセトン | a. 225 | 5 |
| | 43.8部のプロピレン カーボネート | T = -15°C | b. 225/250 | 10 |
| | 29.5部のレゾルシン | | c. 225/250 | 15 |
| | | | d. 225/255 | 18 |
| | T=175 °C | | e. 225/255 | 19 |
| | | | f. 225/256 | 19 |
| 6 | 10.5部のポリマー (17=5.88) | アセトン | a. 175/225/260 | 15 |
| | 59.55部のフェノール | T = -15°C | b. 175/225/260 | 16 |
| | 9.95部のアセトン | | c. 175/225/260 | 17 |
| | T=115 °C | | d. 175/225/260 | 18 |

【0065】

【表4】

表 4 紡糸条件

| 試料例 | 紡糸ドロップ | 紡糸液 | 延伸温度 (°C) | 延伸比 |
|-----|------------------------|-----------|----------------|------|
| 7 | 7.2部のポリマー (17=5.45) | アセトン | a. 243/257/260 | 20.4 |
| | 54.6部のレゾルシン | T = -15°C | b. 243 | 11.3 |
| | 18.2部の水 | | | |
| | T=100 °C | | | |

【0066】

【表5】

表 5 繊維の特性

| 実施例 | 強度 | 1) 初期モ 2) | 破断点 伸度 (%) | 破断時値 ($\times 10^{-4}$) | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----|------|-----------|---------------|------------------------------|---------------------------------|
| | | ジュース | | | |
| 1 k | 0.25 | 1.9 | | 55 | |
| 1 b | | | | 388 | |
| 1 c | 0.64 | 9.6 | 9.6 | | |
| 1 d | 0.93 | 11.0 | 9.7 | | |
| 1 e | | | | 539 | |
| 1 f | 1.20 | 16.5 | 9.2 | | |
| 1 g | | | | 584 | |
| 1 h | 1.66 | 20.3 | 8.9 | | |
| 1 j | 1.80 | 22.4 | 8.9 | 628 | |
| 1 j | | | | 628 | |

1): 実施例 1 では GPa を、実施例 2~7 では mN/tex を * 単位とする
単位とする 【0067】

2): 実施例 1 では GPa を、実施例 2~7 では N/tex を * 【表 6】

表 6 繊維の特性

| 実施例 | 強度 | 1) 初期モ 2) | 破断点 伸度 (%) | 破断時値 ($\times 10^{-4}$) | T_g ($^{\circ}\text{C}$) |
|-----|-------|-----------|---------------|------------------------------|---------------------------------|
| | | ジュース | | | |
| 1 k | 1.63 | 20.7 | 6.2 | | |
| 1 j | | | | 566 | |
| 1 n | | | | 670 | |
| 1 o | | | | 669 | 269 |
| 1 p | 1.0 | 51.3 | 5.0 | | |
| 1 q | 2.1 | 55.0 | 3.6 | 686 | |
| 2 a | 1271 | 34.8 | 4.05 | 670 | 271 |
| 2 b | 1335 | 34.0 | 4.31 | | 271 |
| 2 c | 1420 | 33.2 | 4.57 | | 272 |
| 2 d | 1360 | 34.8 | 4.25 | | 272 |
| 2 e | 1354 | 36.4 | 3.93 | 678 | 272 |
| 2 f | 169.2 | 58.8 | 3.2 | | |
| 3 a | 1047 | 21.3 | 5.04 | | |
| 3 b | 1141 | 23.6 | 4.98 | | |
| 3 c | 1370 | 31.8 | 4.67 | | |
| 4 a | 952 | 9.92 | 7.78 | | 261 |
| 4 b | 1066 | 12.2 | 7.82 | | 262 |
| 4 c | 950 | 13.2 | 6.35 | 609 | 262 |
| 4 d | 1139 | 15.5 | 8.46 | | 264 |

1): 実施例 1 では GPa を、実施例 2~7 では mN/tex を * 単位とする
単位とする 【0068】

2): 実施例 1 では GPa を、実施例 2~7 では N/tex を * 【表 7】

| 表 7 繊維の特性 | | | | | T _g (°C) |
|-----------|------|------|--------|------------------------------|------------------------|
| 実施例 | 1) | 2) | 繊維点 | 繊維密度 (×10 ⁻⁴) | |
| | 強度 | 伸縮率 | 伸縮率(%) | | |
| 5 a | 215 | 3.02 | 10.10 | | 259 |
| 5 b | 306 | 4.04 | 7.03 | | 264 |
| 5 c | 383 | 9.35 | 7.42 | | 265 |
| 5 d | 1020 | 13.0 | 7.40 | | 265 |
| 5 e | 1172 | 14.8 | 7.34 | | 268 |
| 6 a | 976 | 12.0 | 6.85 | 587 | 267 |
| 6 b | 1470 | 23.6 | 6.22 | 581 | 264 |
| 6 c | 1449 | 25.2 | 5.62 | | 271 |
| 6 d | 1807 | 29.7 | 4.70 | | 268 |
| 6 e | 1170 | 20.6 | 4.16 | 585 | 264 |
| 7 a | 1624 | 27.0 | 4.70 | | 277 |
| 7 b | 1048 | 18.0 | 5.40 | | 274 |

1): 実施例 1 では GPa を、実施例 2 ~ 7 では mN/tex. を単位とする

2): 実施例 1 では GPa を、実施例 2 ~ 7 では N/tex. を単位とする三つの実施例の繊維の広角 X 線解析 (WAXD) 記録をとったところ、以下の d - 面間隔に従う赤道の反射が示された。

【0069】

| 実施例 | d(110) | d(200) | d(210) |
|-----|--------|--------|--------|
| 2 e | 4.110 | 3.454 | 2.86 |
| 4 d | 4.107 | 3.476 | 2.88 |
| 5 e | 4.109 | 3.462 | 2.86 |

フロントページの続き

(72)発明者 ヤン スムーク
オランダ国、6952 デーエイチ デー
レン、ウイレム ビーベルラン 43
(72)発明者 バステイアーン クリンス
オランダ国、6932 ジーケー ヴエステル
フオールト、デ カンプ 13

(72)発明者 アンドレイ ミーシスラウ ビオトロース
キー
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 10566、
ピークスキル、クレストビュー アベニュー 14
(72)発明者 エリオット アイザック バンド
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 10591、
ノース タリータウン、パインストリート
19

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第5区分
【発行日】平成11年(1999)7月6日

【公開番号】特開平4-228613
【公開日】平成4年(1992)8月18日
【年通号数】公開特許公報4-2287
【出願番号】特願平3-133613
【国際特許分類第6版】
D01F 6/78
【F1】
D01F 6/78

【手続補正書】
【提出日】平成10年4月14日
【手続補正1】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】図面の簡単な説明
【補正方法】追加
【補正内容】
【図面の簡単な説明】

* 図1は、本発明に従う繊維の広角X線回折パターンを示す。

【手続補正2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】全図
【補正方法】追加
【補正内容】

*

【図1】

